

Über vier neue Amide
aliphatischer Dithio-dicarbonsäuren
und die 4-Methylthiazolyl-2-essigsäure

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

WALDEMAR GUEX

aus St. Léger (Waadt)

Basel
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie. A. G.

1948



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Über vier neue Amide
aliphatischer Dithio-dicarbonsäuren
und die 4-Methylthiazolyl-2-essigsäure

Verkürzte Fassung der
INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

WALDEMAR GUEX
aus St. Léger (Waadt)

Basel
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie. A. G.

1948

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Erlenmeyer und Dr. T. Reichstein.

Basel, den 8. Juli 1946.

Prof. Dr. A. Speiser

Dekan.

Herrn Waldemar Guex wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 8. Juli 1946 erlaubt, diesen Teildruck seiner am 8. Juli 1946 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

*Über vier neue Amide aliphatischer Dithio-dicarbonsäuren
und die 4-Methylthiazolyl-2-essigsäure*

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.



Zur Kenntnis des Malonsäure-dithio-amids

Im Anschluss an die Kondensationsreaktionen aliphatischer Dithio-amide mit halogenierten Ketonen haben wir das bisher unbekannte Dithio-amid der Malonsäure dargestellt und die Kondensationsreaktionen dieses Körpers mit Chloraceton, ω -Bromacetophenon und 1,4-Dibromdiacetyl untersucht.

Ebenso wie Adipinsäure-dithio-amid, das *H. Erlenmeyer* und *G. Bischoff*¹⁾ erstmalig beschrieben haben, konnte das Dithio-amid der Malonsäure durch Anlagerung von Schwefelwasserstoff an Malonitril in glatter Reaktion erhalten werden. Am vorteilhaftesten und in guter Ausbeute wurde folgendes Verfahren angewendet.

2 g Malonitril werden in 80 cm³ Alkohol gelöst. Nach Zusatz von 0,1 g Kalium als Katalysator wird die Lösung bei -10° mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Man lässt im verschlossenen Gefäss bei Zimmertemperatur über Nacht stehen und erwärmt dann 3—4 Stunden auf dem Wasserbad, wobei die Temperatur nicht über 50° steigen soll. Das Dithio-amid scheidet sich in nadelförmigen Krystallen aus, die aus Alkohol oder Eisessig, am besten aus Wasser umkrystallisiert werden können, aus welchem Lösungsmittel man grosse, gutausgebildete, farblose Nadeln erhält, die nach vorangehender Zersetzung bei 212° schmelzen.

2,500 mg Subst. gaben 0,459 cm³ N₂ (18,5°, 737,5 mm)

C₃H₆N₂S₂ Ber. N 20,88 Gef. N 20,86%

Malonsäure-dithio-amid und Chloraceton.

0,4 g Malonsäure-dithio-amid werden mit 5 cm³ Chloraceton auf dem Wasserbad gelinde erwärmt, wobei das Thio-amid in Lösung geht. Erwärmt man weiter und lässt zugleich den Überschuss an Chloraceton abdestillieren, so bleibt ein festes Reaktionsprodukt zurück. Daraus lässt sich leicht durch Umkrystallisieren aus wenig Alkohol, eventuell nach Zusatz von etwas Aktivkohle, das Hydrochlorid des Kondensationsproduktes erhalten, dem die Formel eines Di-[4-methylthiazolyl-(2)]-methan-dihydrochlorids zukommt. Die Verbindung krystallisiert in feinen, verfilzten Nadeln vom Smp. 221° (unter Zers.).

3,169 mg Subst. gaben 0,265 cm³ N₂ (18°, 742 mm)

C₉H₁₂N₂S₂Cl₂ Ber. N 9,89 Gef. N 9,58%

Malonsäure-dithio-amid und ω -Bromacetophenon.

0,4 g Malonsäure-dithio-amid werden in 30 cm³ Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 1,2 g ω -Bromacetophenon in 5 cm³ Eisessig vermischt. Beim Erwärmen scheidet sich nach kurzer Zeit ein festes, gelb bis orange gefärbtes Reaktionsprodukt aus. Aus Alkohol erhält man, nach Zusatz von Aktivkohle, farblose, silberglänzende Schuppen vom Smp. 119—120°. Der Verbindung kommt die Formel eines Di-[4-phenylthiazolyl-(2)]-methans zu.

4,444 mg Subst. gaben 0,315 cm³ N₂ (17°, 745 mm)

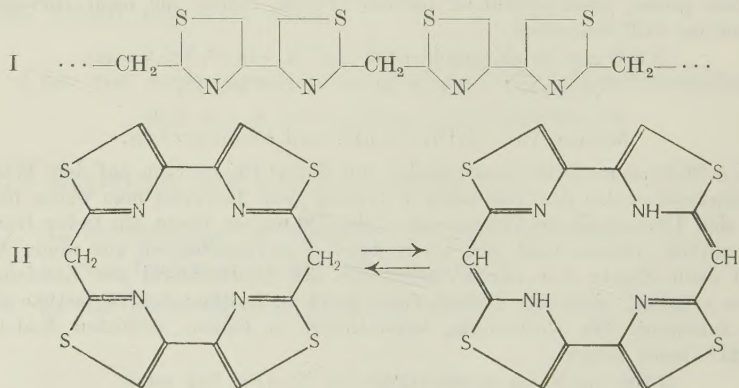
C₁₉H₁₄N₂S₂ Ber. N 8,38 Gef. N 8,18%

¹⁾ Helv. 27, 489 (1944).

Malonsäure-dithio-amid und 1,4-Dibromdiacetyl.

Vereinigt man die Auflösungen molarer Mengen von Malonsäure-dithio-amid und 1,4-Dibromdiacetyl in Eisessig bei einer Temperatur von 70–80°, so scheidet sich sogleich ein hellgelbes, amorphes Kondensationsprodukt aus, das rasch nachdunkelt und einen dunkelrotbraunen Farbton annimmt. Man lässt stehen, bis die überstehende Lösung klar erscheint und saugt scharf ab. Nach dem Trocknen zeigt die Substanz weder einen Schmelzpunkt noch einen wahrnehmbaren Zersetzungspunkt. Das Rohprodukt löst sich gut in konz. Salzsäure. Die konzentrierte Lösung zeigt eine dunkelrote Farbe. Aus der salzsauren Lösung wird die gelöste Substanz nach Zusatz von Wasser oder Alkohol in Form von dunkelbraunen Flocken abgeschieden. Wird das Rohprodukt mehrere Stunden mit Alkohol ausgekocht, so verwandelt sich die Substanz in ein körniges, hartes Pulver, das in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und Mineralsäuren unlöslich ist. Das mikroskopische Bild zeigt Formen, die an schlackenähnliche Gebilde erinnern und stellenweise eine glänzende Oberfläche aufweisen.

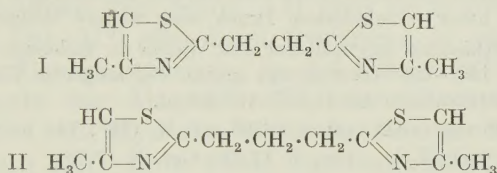
Im Gegensatz zu der Kondensation von Adipinsäure-dithio-amid¹⁾, wo nahezu farblose Reaktionsprodukte erhalten werden, scheint die Farbvertiefung von Hellgelb nach Dunkelrotbraun im Falle des Malonsäure-dithio-amids möglicherweise auf eine parallel verlaufende Nebenreaktion hinzudeuten. Während im Falle des Adipinsäure-dithio-amids eine mögliche Kondensationsreaktion nur im Sinne einer kettenpolymeren Struktur sich voraussagen liess, da die Tetramethylenkette des Adipinsäure-dithio-amids eine Ringschlussreaktion als unwahrscheinlich erscheinen lässt, ist im Falle des Malonsäure-dithio-amids die Ringschlussneigung vermutlich sehr gross. Es könnte daher unter den angewendeten Kondensationsbedingungen in der Hauptsache eine Verbindung von kettenpolymerer Struktur (Formel I) entstanden sein und eine als Nebenprodukt sich bildende makrocyclische Verbindung (Formel II) das Auftreten der Färbung erklären.



¹⁾ Helv. **27**, 489 (1944).

Zur Kenntnis der Dithioamide der Bernstein- und Glutarsäure

Im Anschluss an frühere Untersuchungen über Dithioamide aliphatischer Dicarbonsäuren¹⁾ wird in vorliegender Arbeit über die Darstellung der Dithioamide der Bernstein- und Glutarsäure berichtet. Im weiteren wurden die erhaltenen Dithioamide mit Chloraceton und ω -Bromacetophenon zu den entsprechenden Thiazolverbindungen kondensiert.



Bernsteinsäure-dithioamid.

5 g Äthylencyanid werden in 50 cm³ mit Ammoniak gesättigtem Methylalkohol gelöst. Nachdem in diese Lösung unter guter Kühlung 1 Stunde lang Schwefelwasserstoff eingeleitet worden war, wird das Reaktionsgemisch im verschlossenen Gefäss vorsichtig auf 50–60° erwärmt. Nach 2–3 Stunden färbt sich die Lösung tief dunkelbraun, wobei sich bereits Krystalle von Bernsteinsäure-dithioamid abscheiden können. Ist dies nicht der Fall, so wird nach dem Abkühlen neuerdings Schwefelwasserstoff eingeleitet und wieder auf 50–60° erwärmt bis schliesslich Krystallisation erfolgt. Von Vorteil ist Animpfen mit einigen Krystallen von Bernsteinsäure-dithioamid, die man vorher in einem kleinen Versuch dargestellt hat. Zur Reinigung wird das rohe Dithioamid sehr vorsichtig aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält auf diese Weise schöne, farblose Prismen, die einen Zersetzungspunkt von 140° zeigen. Bernsteinsäure-dithioamid zersetzt sich spontan beim Erwärmen mit Wasser, langsamer mit 96-proz. Alkohol unter Braunfärbung und H₂S-Entwicklung.

Bernsteinsäure-dithioamid und Chloraceton.

0,5 g Bernsteinsäure-dithioamid werden in überschüssigem Chloraceton gelöst und auf dem Wasserbad auf 60–70° erwärmt. Nach kurzer Zeit beginnen sich Krystalle abzuscheiden und nach etwa 1 Stunde ist die Reaktion beendet. Das gebildete Hydrochlorid des α, ω -Di-[4-methylthiazolyl-(2)]-äthans (I) wird durch Absaugen und Auswaschen mit absolutem Alkohol vom überschüssigen Chloraceton befreit. Durch Behandeln mit verdünnter Natriumcarbonatlösung gewinnt man leicht die freie Base. Die zunächst ölig ausfallende Verbindung erstarrt nach kurzem Stehen und kann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. Die farblosen Krystalle zeigen einen Schmelzpunkt von 68–69°.

2,947 mg Subst. gaben 0,321 cm³ N₂ (21°, 741 mm)

C₁₀H₁₂N₂S₂ Ber. N 12,49 Gef. N 12,29%

¹⁾ Helv. **27**, 412 (1944); **27**, 970 (1944); **28**, 165 (1945).

Bernsteinsäure-dithioamid und ω -Bromacetophenon.

1,5 g Bernsteinsäure-dithioamid und 2 g ω -Bromacetophenon werden in wenig Alkohol gelöst und 1 Stunde auf 60—70° erwärmt. Nach dem Erkalten wird mit verdünnter Natriumcarbonatlösung neutralisiert, wobei ein halbfestes Produkt ausfällt, das rasch zu weisslichen Krystallen erstarrt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das α, ω -Di-[4-phenylthiazolyl-(2)]-äthan in Form von farblosen Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 120° zeigen.

4,446 mg Subst. gaben 0,295 cm³ N₂ (14,5°; 752 mm)
 $C_{20}H_{16}N_2S_2$ Ber. N 8,04 Gef. N 7,76%

Glutarsäure-dithioamid.

Eine Lösung von 3 g Trimethylencyanid in 50 cm³ Methanol wird bei Zimmer-temperatur mit Ammoniak gesättigt. Dann wird bei -15° H₂S eingeleitet und im verschlossenen Gefäss auf 50—60° erwärmt, bis Krystallisation einsetzt. Nötigenfalls wird nach einigen Stunden Erhitzungsdauer neuerlich mit H₂S gesättigt. Nach Absaugen des gebildeten Glutarsäure-dithioamids erhält man aus den Mutterlaugen nach Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck noch weitere Mengen dieser Substanz.

Glutarsäure-dithioamid krystallisiert aus Wasser in farblosen Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 120—121° (Zersetzung) zeigen. Bei längerem Kontakt mit Wasser zersetzt sich die Verbindung unter H₂S-Entwicklung.

4,148 mg Subst. gaben 0,639 cm³ N₂ (23°; 744 mm)
 $C_5H_{10}N_2S_2$ Ber. N 17,27 Gef. N 17,25%

Glutarsäure-dithioamid und Chloraceton.

1,5 g Glutarsäure-dithioamid werden in wenig Alkohol gelöst, mit der berechneten Menge Chloraceton versetzt und 1 Stunde auf 60° erwärmt. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels bleibt das Hydrochlorid des α, ω -Di-[4-methylthiazolyl-(2)]-propans (II) in Form von Krystallwarzen zurück. Die durch verdünnte Natriumcarbonatlösung in Freiheit gesetzte, flüssige Base wird mit alkoholischer Pikrinsäure in das Dipikrat übergeführt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man die Verbindung in gelben Krystallen vom Smp. 200° (Zersetzung).

1,788 mg Subst. gaben 0,2575 cm³ N₂ (21,5°; 742 mm)
 $C_{23}H_{20}O_{14}N_8S_2$ Ber. N 16,09 Gef. N 16,30%

Glutarsäure-dithioamid und ω -Bromacetophenon.

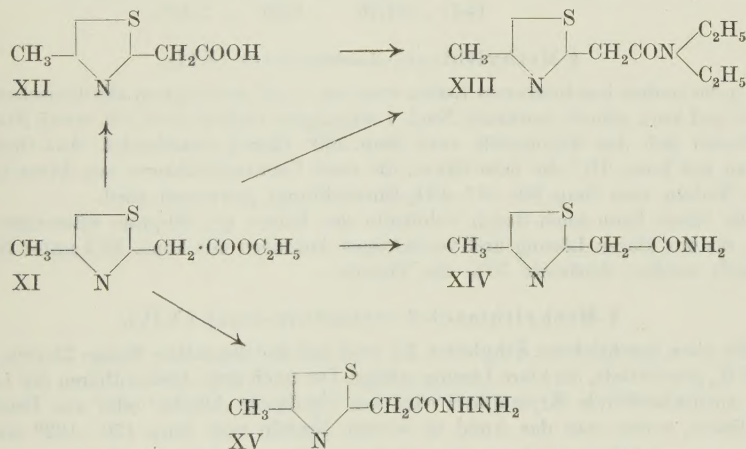
1,5 g Glutarsäure-dithioamid und 1 g ω -Bromacetophenon werden in wenig Alkohol 1 Stunde auf 70° erwärmt. Nach dem Erkalten fällt man die Dithiazolylverbindung mit verdünnter Natriumcarbonatlösung aus. Das Rohprodukt ist meistens fest, fällt es jedoch ölig aus, so kann es durch Behandeln mit Wasser fest erhalten werden. α, ω -Di-[4-phenylthiazolyl-(2)]-propan krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 91—92° schmelzen.

3,921 mg Subst. gaben 0,274 cm³ N₂ (23°; 746 mm)
 $C_{21}H_{18}N_2S_2$ Ber. N 7,73 Gef. N 7,91%

Zur Kenntnis der 4-Methyl-thiazolyl-2-essigsäure

Zur Darstellung von Derivaten der Thiazol-2-essigsäure benötigt man als Komponente das noch unbekannte Thioamid des Malonsäure-monoäthylesters, das wir aus Cyanessigester durch Erhitzen mit H_2S unter Druck unter Zusatz von etwas KOH als Katalysator gewinnen konnten.

Die Kondensation des so erhaltenen Thioamids mit Chloraceton führte zum erwarteten 4-Methylthiazol-2-essigsäure-äthylester (XI). Die daraus erhaltene freie Säure XII geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt ($90-91^\circ$) oder beim Erwärmen in wässriger Lösung auf 70° unter Decarboxylierung in 2,4-Dimethylthiazol über. Mit Ammoniak ergibt der Äthylester XI das 4-Methyl-thiazol-2-essigsäureamid (XIV), mit Hydrazinhydrat das Säurehydrazid XV. Auch das Diäthylamid XIII kann direkt aus dem Äthylester durch Umsatz mit Diäthylamin im Rohr erhalten werden.



Malonsäure-monoäthylester-thioamid.

Die bei -10° mit H_2S gesättigte Lösung von 0,3 g Kalium in 100 cm^3 Alkohol wird mit 10 cm^3 Cyanessigester versetzt und in verschlossenem Gefäß 1—2 Stunden auf $60-70^\circ$ erwärmt. Das Einleiten von H_2S und das Erwärmen wird dreimal wiederholt. Nach wochenlangem Stehen bei -15° scheidet sich das Thioamid in farblosen Schuppen ab, die nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei $78-79^\circ$ schmelzen.

Ein weniger reines Produkt erhält man beim Abdestillieren des Alkohols im Vakuum, wobei ein rötlicher Sirup zurückbleibt, der durch Reiben und Kühlen zur Krystallisation gebracht werden kann.

Das Thioamid ist sehr gut löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in Ligroin. Bei längerer Einwirkung von Wasser tritt Zersetzung unter H_2S -Entwicklung ein.

5,208 mg Subst. gaben 0,444 cm^3 N_2 (18,5°, 740 mm)

$\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{NS}$ Ber. N 9,52% Gef. N 9,72%

4-Methylthiazol-2-essigsäure-äthylester (XI).

Die Lösung von 4,5 g des soeben beschriebenen Thioamids in 3 cm^3 Alkohol und 3 cm^3 Äther wird mit 2,8 g Chloraceton versetzt und vorsichtig auf dem Wasserbad erwärmt. Die Temperatur soll 60° nicht übersteigen, da sonst Verseifung und Decarboxylierung des Produkts eintreten kann. Nach 1-stündigem Erwärmen wird wie unten beschrieben aufgearbeitet, wobei man den reinen Ester als fast farblose, bei 139°/18 mm siedende Flüssigkeit von esterartigem Geruch erhält.

Da das reine Thioamid nicht leicht zu erhalten ist, verwendet man besser direkt dessen Lösung, die wie oben beschrieben dargestellt wird. Eine solche aus 20 g Cyanessigester erhaltene Lösung neutralisiert man mit alkoholischer Salzsäure, engt im Vakuum auf 60–65 cm^3 ein, fügt Chloraceton im Überschuss zu und erwärmt 2 Stunden auf 50–55°. Nach Abdestillieren des Alkohols und des überschüssigen Chloracetons wird der Rückstand in verdünnter HCl gelöst und zur Entfernung von nicht umgesetztem Cyanessigester ausgeäthert. Dann wird mit festem K_2CO_3 deutlich alkalisch gemacht, wobei sich 12–15 g eines gelblichen Öls abscheiden. Nach Trocknen mit Na_2SO_4 erhält man beim Destillieren im Vakuum ca. 11 g 4-Methylthiazol-2-essigsäureäthylester vom Sdp.₁₂ 130–134°.

4,165 mg Subst. gaben 7,89 mg CO_2 und 2,33 mg H_2O

7,040 mg Subst. gaben 0,469 cm^3 N_2 (27°, 744 mm)

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$ Ber. C 51,89 H 5,96 N 7,57%

Gef. „ 51,70 „ 6,26 „ 7,42%

4-Methylthiazol-2-essigsäure (XII).

1 g des soeben beschriebenen Esters wird mit 1 cm^3 gesättigtem alkoholischem KOH versetzt und kurz gelinde erwärmt. Nach 1-stündigem Stehen wird mit etwas Äther versetzt, wobei sich das Kaliumsalz vom Smp. 200° (Zers.) ausscheidet. Aus diesem erhält man mit konz. HCl die freie Säure, die nach Umkrystallisieren aus Äther in Form weisser Nadeln vom Smp. 90–91° (CO_2 -Entwicklung) gewonnen wird.

Die Säure kann auch durch Schütteln des Esters mit 20-proz. wässriger KOH -Lösung bis zur klaren Lösung und vorsichtiges Ansäuern mit konz. HCl unter Kühlung dargestellt werden. Ausbeute 70% der Theorie.

4-Methylthiazol-2-essigsäure-amid (XIV).

Der oben beschriebene Äthylester XI wird mit der doppelten Menge 25-proz. wässrigem NH_3 geschüttelt, bis klare Lösung erfolgt. Der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels zurückbleibende Krystallbrei wird aus absolutem Alkohol oder aus Benzol umkrystallisiert, wobei man das Amid in weissen Nadeln vom Smp. 130–132° erhält.

4,549 mg Subst. gaben 7,67 mg CO_2 und 2,08 mg H_2O

4,690 mg Subst. gaben 0,757 cm^3 N_2 (24°, 738 mm)

$\text{C}_6\text{H}_8\text{ON}_2\text{S}$ Ber. C 46,13 H 5,16 N 17,94%

Gef. „ 46,00 „ 5,11 „ 18,01%

4-Methylthiazol-2-essigsäure-hydrazid (XV).

1,85 g des Äthylesters XI werden mit 0,5 g Hydrazinhydrat unter Schütteln bis zur klaren Lösung erwärmt. Nach dem Erkalten erstarrt das Gemisch zu einem weissen Krystallkuchen. Aus Benzol erhält man das Hydrazid in feinen Nadeln vom Smp. 99–100°.

2,790 mg Subst. gaben 0,618 cm^3 N_2 (24°, 738 mm)

$\text{C}_6\text{H}_9\text{ON}_3\text{S}$ Ber. N 24,54% Gef. N 24,72%

4-Methylthiazol-2-essigsäure-diäthylamid (XIII).

a) Über das Säurechlorid.

4-Methylthiazol-2-essigsäure (XII) wird mit einem vierfachen Überschuss von Thionylchlorid versetzt. Unter heftiger Reaktion färbt sich das Gemisch dunkel. Es wird 4 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, vom Ungelösten abfiltriert, das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum verjagt und der Rückstand in Benzol aufgenommen. Nun versetzt man mit einem Überschuss von Diäthylamin und erwärmt 1 Stunde auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten wird vom Diäthylaminhydrochlorid abfiltriert, das überschüssige Diäthylamin und das Benzol abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Bei 170—180°/12 mm geht eine kleine Menge eines gelben Öls über, das ein Pikrat vom Smp. 120—122° liefert (s. unten). Ausbeute gering.

b) Aus dem Äthylester XI.

5 g des Esters werden mit 5 g Diäthylamin 24 Stunden im Rohr auf 140° erhitzt. Nach Verjagen des überschüssigen Diäthylamins und des entstandenen Alkohols nimmt man in Äther auf, kühlt und filtriert vom Ungelösten ab. Der Ätherrückstand wird der Vakuumdestillation unterworfen, wobei man 4—5 g einer gelblichen, viskosen Flüssigkeit vom Sdp. 176—178°/12 mm erhält.

2,550 mg Subst. gaben 0,309 cm³ N₂ (24°, 735 mm)

C₁₀H₁₆ON₂S Ber. N 13,20% Gef. N 13,45%

Das Diäthylamid ist in Wasser und in Säuren löslich. Beim Versetzen mit alkoholischer Pikrinsäure erhält man ein Pikrat, das nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 120—122° schmilzt und mit dem unter a) beschriebenen Pikrat keine Schmelzpunkts-erniedrigung ergibt.

Curriculum vitae.

Am 29. September 1919 wurde ich, *Waldemar Guex*, von St. L  gier-la-Chi  saz, als jüngster Sohn des Alois Guex, städtischer Beamter, und der Eug  nie Guex-Roemer in Basel geboren.

Nach 4-jähriger Primarschulzeit trat ich im Jahre 1930 in das hiesige math.-nat. Gymnasium ein, wo ich im Frühjahr 1938 das Maturitätsexamen (Typ. C) bestand.

Im gleichen Jahre immatrikulierte ich mich an der Universität Basel und besuchte dort im Verlaufe meiner naturwissenschaftlichen Studien die Vorlesungen und Kurse folgender Herren Professoren und Dozenten: H. Erlenmeyer, Fr. Fichter, M. Geiger-Huber, A. Hagenbach, P. Huber, W. Kuhn, E. Mahler, E. C. Mason, P. Ruggli, G. Senn, W. Vischer und M. Wehrli. Allen diesen Herren möchte ich für ihre Bemühungen bestens danken.

In der zweiten Hälfte des Wintersemesters 1943/44 begann ich unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer die hier vorliegende Dissertation, die ich zu Beginn des Sommersemesters 1946 abschliessen konnte. Neben den Vorexamen in anorganischer und organischer Chemie habe ich im Verlaufe meines Chemiestudiums die Nebenfachexamen in Botanik, Physik und physikalischer Chemie bei den Herren Professoren G. Senn, P. Huber und W. Kuhn bestanden. Die Prüfung im Hauptfach, Chemie, erfolgte am 8. Juli 1946 durch Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer.

Meinen besonderen Dank möchte ich an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer, für seine wertvollen Ideen und seine unermüdlichen Ratschläge aussprechen.



